

明 細 書

ポリエステルフィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、各種食品包装用、一般工業用、光学用、電気材料用、成形加工用、フィルムラミネート金属板の構成材料用などに適し、熱寸法安定性に優れたポリエステルフィルムに関するものである。

背景技術

- [0002] ポリエチレンテレフタレート系樹脂に代表されるポリエステルからなるフィルムは、力学的特性、耐熱性などから様々な用途に展開されている。しかし、柔軟性や成形加工性に劣るため、使用に適さない用途も見られる。一方、6-ナイロンに代表されるポリアミドからなるフィルムは、柔軟性、耐ピンホール性やガスバリア性に優れるため、食品包装材料などとして多数使用されている。しかし、吸湿による寸法安定性が乏しいため、ボイル処理やレトルト処理を行う食品包装用途や工業用途には使用することが難しい。
- [0003] そのため、ポリアミドフィルムの特性の1つである柔軟性をもったポリエステルフィルムを得ることが検討されている。かかるフィルムの多くは、共重合ポリエステルを構成樹脂の全て、または一部に使用することにより柔軟性を付与するものであるが、力学的特性である強度や弾性率が低下するため、印刷などの後加工時に問題を生ずることがある。
- [0004] このようなことから、結晶性ポリエステルからなるフィルムに柔軟性をもたせる検討も行われており、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂を配合したフィルムが知られている(特許文献1、2、3参照)。これらのフィルムは2軸延伸終了後に熱固定することにより、熱収縮率を下げた後加工時の問題の発生を防ごうとしているが、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂の融点の差は約30℃あるため、十分に熱収縮を抑えることができず、そのため後加工時に多くの制約があるという問題があった。
- [0005] また、これらのフィルムは易接着性塗布層が設けられていないため、インキの易接着

性が不良であったり、金属又は無機酸化物による蒸着層を設けた際の密着性が乏しいことからボイル処理後などのガスバリア性の安定性が不良になったりする問題があった。また、易接着性塗布層を形成する条件を最適化しないと、白化などの問題が発生していた。

[0006] 特許文献1:特開2002-037993号公報

特許文献2:特開2002-179892号公報

特許文献3:特開2002-321277号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来のフィルムの有する問題点に鑑みなされたものであって、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、熱寸法安定性に優れ、かつ強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする分野、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋など各種用途に供するのに適したポリエステルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本発明のポリエステルフィルムは、少なくとも一方向の初期弾性率が2.5〜10GPa、衝撃強度が40〜10000J/mm、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が-0.5〜6%であり、ヘイズが0.001〜7%、縦方向と横方向の熱収縮率の差の絶対値が1.1%以下であることを特徴とする。

[0009] この場合において、前記ポリエステルフィルムはポリエチレンテレフタレート系樹脂A10〜90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B90〜10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであることができる。

[0010] また、この場合において、前記ポリエステルフィルムの還元粘度が0.80以上であることができる。

[0011] さらにまた、この場合において、前記基材フィルムの縦方向と横方向の熱収縮率の差の絶対値が1.1%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィル

ム。

- [0012] さらにまた、この場合において、前記基材フィルム縦方向及び横方向の150℃での熱収縮率がいずれも0〜4%であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [0013] さらにまた、この場合において、基材フィルムをゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下あることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [0014] さらにまた、この場合において、前記ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に、コート層、コロナ放電処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも一層の表面処理層を形成することができる。
- [0015] さらにまた、この場合において、前記易接着性塗布層が少なくともバインダー(C)及び硬化剤(D)を含有するコート液から形成されてなることを特徴とする請求項6記載のポリエステルフィルム。
- [0016] さらにまた、この場合において、前記易接着性塗布層を形成するためのコート液を塗布した後、少なくとも一軸延伸されてなることを特徴とする請求項6記載のポリエステルフィルム。
- [0017] さらにまた、この場合において、前記ポリエステルフィルムが包装材料として用いられることができる。

発明の効果

- [0018] 本発明のポリエステルフィルムによれば、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、熱寸法安定性に優れ、かつ強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする分野、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋など各種用途に供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一方向の初期弾性率は2.5〜10GPa、好ましくは2.7〜10GPa、より好ましくは縦及び横方向の初期弾性率が2.7〜10GPa、特に好ましくは2.7〜5GPaである。2.5GPa未満では、高速での印刷中にフィ

ルムの破断が発生したり、印刷ずれが起こったり、また袋にした場合の取り扱いが難しくなる。10GPaを超えるとフィルムの生産性が不良となる。

[0020] 本発明のポリエステルフィルムは、衝撃強度が40ー10000J/mm、好ましくは60ー1000J/mm、より好ましくは60ー200J/mmである。40J/mm未満では、内容物を充填した袋とした場合に落下などによる破袋が発生することがある。10000J/mmを超えるとフィルムの生産性が不良となる。

[0021] 本発明のポリエステルフィルムは、少なくとも一方向の熱収縮率がー0.5ー6%、好ましくは0ー3%、さらに好ましくは0ー1.5%である。ー0.5%又は6%を越えると、印刷などの後乾燥工程でフィルムの変形が生じ好ましくない。

[0022] また、本発明のポリエステルフィルムは、ヘイズが0.001ー7%、好ましくは0.01ー5%である。ヘイズを0.001%未満にするのは製造工程上困難であり、製造費用が高いものとなる。ヘイズが7%を超えると裏印刷した場合の見え方が不良になり、意匠性に問題がある。

[0023] 本発明のポリエステルフィルムは、縦方向と横方向の熱収縮率の差の絶対値が1.1%以下、好ましくは0.9%以下、より好ましくは0.6%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。1.1%を超えると、レトルト処理後のガスバリア性が安定しなかったり、熱安定性がなくなったりするため、好ましくない。さらに好ましくは、基材フィルムの縦方向及び横方向の150℃での熱収縮率がいずれも0ー4%である。

[0024] 本発明のポリエステルフィルムは、ゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であり、好ましくは2個以下、より好ましくは0個である。ピンホール数が6個以上では、内容物を充填した袋とした場合に、袋の屈曲などによるピンホールが発生しやすく、包装材としての機能を果たさなくなる場合がある。

[0025] 本発明のポリエステルフィルムの還元粘度(η_{sp}/c)は好ましくは0.80以上、より好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.90以上である。0.80未満では、衝撃強度が低くなり内容物を充填した袋とした場合の破袋が起こりやすくなる。

[0026] 本発明のポリエステルフィルムは、厚みが通常3ー1000 μ m、好ましくは3ー100 μ m、より好ましくは5ー70 μ m、特に好ましくは8ー30 μ mである。

- [0027] 本発明のポリエステルフィルムは、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂A 10〜90重量%とポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B 90〜10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムである。ポリエステル系樹脂組成物中ポリエチレンテレフタレート系樹脂A (以下、樹脂Aと略記することがある。)が10〜90重量%、好ましくは15〜70重量%、より好ましくは20〜49重量%、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B (以下、樹脂Bと略記することがある。)が90〜10重量%、好ましくは85〜30重量%、より好ましくは80〜51重量%、それぞれ配合されてなるものである。樹脂Aが10重量%未満では、樹脂Bの結晶化速度が速いため延伸性が乏しくなり製膜時の破断がしやすく、樹脂Aが90重量%より多い場合は柔軟性が不足する。樹脂Bが10重量%未満では、柔軟性が不足し、樹脂Bが90重量%を越えると樹脂Bの結晶化速度が速いためフィルムの延伸性が乏しくなり製膜時の破断が起りやすくなる。
- [0028] 本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂Aは、還元粘度は0.55〜1.20であるのが好ましく、0.55〜0.80であるのがより好ましい。還元粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得るのが困難となり、この範囲を超えるとフィルムの製膜性が損なわれるので好ましくない。
- [0029] 本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂Aは、テレフタル酸及びエチレングリコールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性(結晶性等)を損なわない範囲で20モル%以下、好ましくは0.1〜10モル%の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。
- [0030] 本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。
- [0031] 共重合に用いることができるジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロ

ヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

[0032] 一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数3-10の脂肪族グリコール、炭素数6-12の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数3-10の脂肪族グリコールとしては、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6-12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

[0033] さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

[0034] また、本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bは、これらの樹脂の還元粘度は0.80-2.20であるのが好ましい。極限粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムを得るのが困難になり、この範囲を超えるとフィルムの製膜性が損なわれるので好ましくない。

[0035] 本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びブタンジオールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性(結晶性等)を損なわない範囲で20モル%以下、好ましくは10モル%以下の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。また、ポリトリメチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びトリメチレングリコールを主体とする

ホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で20モル%以下、好ましくは0.1〜10モル%の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

[0036] 本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。

[0037] 共重合に用いることができるジカルボン酸としては、各種のジカルボン酸を用いることができる。このうち、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

[0038] 一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数2〜10の脂肪族グリコール、炭素数6〜12の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数2〜10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6〜12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

[0039] さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基

にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

- [0040] 本発明のポリエステルフィルムは、該ポリエステルフィルムを形成するポリエステル系樹脂組成物中に微粒子を任意の量含有させることが可能であり、例えば、二酸化珪素、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、シリコン粒子、等を挙げることができるが、無機系滑剤が好ましい。なお、熔融混合に際し、滑剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させることができる。
- [0041] 本発明のポリエステルフィルムは力学的に強度が必要である。そのためには、ポリエステルフィルムを形成するポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化を進行させないことが好ましい。共重合化を抑制する方法としては、(1) 特定のリン化合物を添加することによりエステル交換反応を抑制する方法、(2) 混合する際の樹脂ペレットサイズを制御し混合をしにくくする方法、(3) 押出機の温度を低く抑えエステル交換を進行しにくくする方法、(4) 押出機のスクリーをダブルフライト型として樹脂Aと樹脂Bを混合しにくくする方法、(5) 2台の押出機から樹脂A及び樹脂Bをそれぞれ特定の温度で熔融、押出し、T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま導き混合し押出す方法などを挙げることができる。
- [0042] ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化を抑制するためリン化合物を添加する場合は、特に限定するものではないが、押出機内での安定性を考えると融点は200℃以上、分子量は200以上のリン化合物を用いることが好ましい。これらのリン化合物は、種類、重合条件等により最適添加量は異なるが、樹脂Aと樹脂Bとのエステル交換反応を抑制するには、0.01〜0.3重量%混合することが好ましい。なお、飲料缶など食品用途に使用する場合はFDA(米国食品医薬品局)、ポリオレフィン等衛生協議会などの基準を満たす化合物及び量で使用する必要がある。また、結晶化速度を上げるために、共重合化を抑制するのと併せて、結晶化核剤となる物質を混合することが好ましい。

- [0043] 結晶化核剤となる物質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、分子量20000以下の前記したモノマー構成からなるポリエステル重合体又はポリエステル共重合体、脂肪酸エステルなどの可塑剤に含有させた形で配合することができる。結晶化核剤としては、炭酸カルシウム、非晶性ゼオライト粒子、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、クレー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛などの無機粒子が例示することができ、これらを一般には、0.001〜2重量%、好ましくは0.01〜1重量%含有させることができる。しかし、これらは添加する物質により添加量、添加手段、添加順序及び粒径などと共に、フィルムの溶融押出条件により結果が大きく異なる。したがって、好ましくはその効果を安定して発現させるためには、分子量20000以下の前記したモノマー構成からなるポリエステル共重合体中に無機粒子を重合時に添加することによりマスターバッチペレットを作成し、それを少なくとも基材となる樹脂A及び樹脂Bのペレット又はマスターバッチペレットをドライブレンドし、溶融、押出する方法によることが好ましい。樹脂A及び樹脂B中に無機粒子を重合時添加する場合に比べ、混合樹脂中での分散性がより良好になるため結晶化速度がより向上し、ボイル、レトルト処理や熱成形時のポリエステルフィルムの白化が抑制できるものと考えられる。
- [0044] また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが溶融押出時に共重合化することを抑制するために、混合する際の樹脂ペレットサイズを制御して用いることが好ましい。
- [0045] また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bが溶融押出時に共重合化することを抑制するために、樹脂を混合溶融してから押出機中を通過しT-ダイから押出されるまで、各部を270℃以下、好ましくは262℃以下に設定することが好ましい。溶融押出工程中に270℃を越える温度のゾーンがあると、樹脂Bに使用できるポリエステルの分解が加速され、樹脂Aと樹脂Bとの共重合化が促進されるためであると考えられる。単一の押出機を使用して本発明のフィルムを製造するには、溶融押出工程において、前記したポリエステル系樹脂組成物を構成する樹脂A、樹脂Bその他の樹脂

ペレットを混合し、押出機に投入、熔融し、T-ダイを用いて押出し、静電密着法などにより冷却ロールに密着させ、冷却固化させることにより未延伸シートを得る。その際、押出機の温度は、押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタ、樹脂流路またT-ダイまで全て270℃以下、好ましくは262℃以下とすることが好ましい。

[0046] 一般に、樹脂の押出温度条件が文献に記載されている場合は、樹脂がT-ダイに入る直前やT-ダイから出た直後の樹脂温度をもって押出しの温度条件としていることが多い。樹脂がT-ダイに入る直前やT-ダイから出た直後の樹脂温度を制御するだけでは、T-ダイまでの熔融押出工程中の樹脂温度は明確には制御できていない。押出機のスクリー形状などその機台がもつ固有の状態と生産速度や安定性の点から、意図的に押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタ、樹脂流路を変化させることが多く、各部の温度は実際には異なっている場合が多い。

[0047] また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、単一の押出機を使用して本発明のフィルムを製造する場合には、1軸押出機においてスクリーの圧縮部(コンプレッションゾーン)がダブルフライト型のものを使用し、かつ急圧縮型で圧縮比の小さいもの(2.0以下)を用いるのが好ましい。なお、ダブルフライト型のスクリーを有する押出機としては、三菱重工業社製のUBシリーズを例示することができる。

[0048] また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、2台の押出機から樹脂A及び樹脂Bをそれぞれ熔融、押出しし、T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま混合して本発明のフィルムを製造することができる。T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま混合する方法としては、それぞれの熔融樹脂を別に設けた押出機あるいはスタティックミキサーなど熔融樹脂の混合機に熔融状態のまま導き熔融混合し押出す方法などを挙げることができる。それぞれ熔融した樹脂を混合する機台としては、通常の1軸押出機、2軸押出機、ダイナミックミキサー、スタティックミキサー(ノリタケカンパニー社製など)などを挙げることができる。樹脂A及び樹脂Bが熔融押出時に共重合化することを抑制する好ましい方法として

は上記(5)の方法又は(5)の方法と他の方法を組合せた方法を示すことができる。

- [0049] 本発明のポリエステルフィルムは、未延伸シートとして本発明の要件を満たせば使用できるが、好ましくは未延伸シートを少なくとも1軸に延伸する、より好ましくは2軸以上に延伸することで得ることができる。延伸方式は、チューブラー延伸、パンタグラフ方式による同時2軸延伸、リニアモータ方式による同時又は逐次2軸延伸、加熱ロールとテンターの組合せによる逐次2軸延伸などの方式を挙げることができる。逐次2軸方式の場合は、縦—横、横—縦、縦—縦—横、縦—横—縦、縦—横—横、縦—縦—縦—横などの延伸方式を挙げることができる。
- [0050] 以下に、本発明のフィルムの製造方法を逐次2軸延伸方式を例に示す。ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bの樹脂チップを混合し、一台の押出機に投入し、熔融、混合、押出を行う。押出はT-ダイにより行い、熔融押出シートをチルロールに静電密着することにより未延伸シートを得る。このとき、チルロールの温度は10〜40℃であるのが好ましい。チルロールの温度が40℃を超えると、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bの結晶化により、押出シートが白化し、2軸延伸後もヘイズが悪くなり、印刷層が見えにくくなる。
- [0051] 得られた未延伸シートを速度差のある50〜100℃の一对の延伸ロールに導き、2.5〜5倍に縦方向に延伸し、その縦延伸シートをテンターに導き60〜120℃の温度で2.5〜5倍に横方向に延伸する。このとき、必要に応じて縦方向、横方向の延伸を温度、倍率を変えて2段階で行うことも任意である。次いで、180〜230℃で熱固定することによりポリエステルフィルムを得ることができる。
- [0052] 本発明のポリエステルフィルムは、縦方向と横方向の熱収縮率の絶対値の差が1.1%以下であって、かかるポリエステルフィルムを得るために製膜条件を制御する。通常の逐次2軸延伸における方法では、2軸目の延伸終了後にテンター内でそのまま、横方向に弛緩しながら熱固定することにより熱収縮率を抑える。しかし、このとき縦方向に弛緩させることが困難なため、縦方向と横方向の熱収縮率に差が生じることが多い。本発明においては、テンターのクリップで縦方向に弛緩させる方法あるいはテンターを出た後に、周速差のある加熱ロールで弛緩させる方法を用いることが好まし

い。弛緩させる条件は、延伸倍率や速度などに関係するため個々に条件を設定するが、通常、熱固定温度は180〜230℃、緩和率は2〜8%であって、縦方向及び横方向の熱固定温度の差は20℃以内、縦方向及び横方向の緩和率の差は2%以内(例えば、横方向の弛緩率を4%で設定する場合は縦方向は2〜6%に設定)にすることが好ましい。

[0053] 本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムには、少なくとも一方の面に易接着性塗布層、好ましくはバインダーC及び硬化剤Dを含有する易接着性塗布層を形成するのが好ましい。易接着性塗布層が形成されていない場合は、印刷インキの接着性が不良となったり、金属又は無機酸化物の蒸着層の密着力が不足し、ガスバリア性の安定性が低下する。特にボイル処理の際に、袋状で食品や液体を充填しシールした後に、袋状の充填物を多量に、循環させながらボイル処理する場合、易接着性塗布層がないと蒸着層がはがれやすくなり、ガスバリア性の安定に欠けることになる。

[0054] 本発明のポリエステルフィルムは、その少なくとも一方の面に、コート層の他にあるいはコート層の上に、表面活性化処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも1層の表面処理層を形成することができる。本発明において、これらの層はフィルム的一方の面に形成するか、または、いずれもの面に形成するか任意であって、用途に応じて適宜定めることができる。これらの表面処理層を形成したポリエステルの、縦方向と横方向の熱収縮率の差の絶対値が1.1%以下、好ましくは0.9%以下、より好ましくは0.6%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。1.1%を超えると、レトルト処理後のガスバリア性が安定しなかったり、熱安定性がなくなったりするため、好ましくない。

[0055] 本発明において、ポリエステルの少なくとも一方の面にコート層を形成するコート剤はフィルムに対して接着性を有するコート剤であれば特に限定されないが、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂及びそれらの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂などからなるコート剤が例示される。ポリエステルフィルムとインキ、蒸着層などとの接着性を良好にするには、ポリエステル樹脂系コート剤を用いるのが好ましい。1液性又は2液性のポリウレタン

樹脂系コート剤も好ましい例である。2液性のポリウレタン系コート剤の具体例としては商品名タケラックA2027とタケネートA3(いずれも武田薬品工業社製)、ポリエステル樹脂系コート剤としては商品名バイロン(東洋紡績社製)やスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸0.5〜15モル%と、スルホン酸金属塩基を含有しないジカルボン酸85〜99.5モル%との混合ジカルボン酸をポリオール成分と反応させて得られた水不溶性のポリエステル共重合体である。上記のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸としては、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等の金属塩が挙げられ、特に好ましいのは5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸である。これらのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸成分は、全ジカルボン酸成分に対して0.5〜15モル%であり、望ましくは、2.0〜10モル%である。15モル%を越えると水に対する分散性は向上するが、ポリエステル共重合体の耐水性が著しく低下し、また0.5モル%未満では、水に対する分散性が著しく低下する。ポリエステル共重合体の水に対する分散性は、共重合成分の種類及び配合比などによって異なるが、上記スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸は水に対する分散性を損なわない限り、少量の方が好ましい。スルホン酸金属塩基を含まないジカルボン酸としては、芳香族、脂環族、脂肪族のジカルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分の40モル%以上であることが好ましく、40モル%未満ではポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性が低下する。脂肪族及び脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。これらの非芳香族ジカルボン酸成分を加えると、場合によっては接着性能が高められるが、一般的にはポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性を低下させる。上記混合ジカルボン酸と反応させるポリオール成分としては、炭素数2〜8個の脂肪族グリコールまたは、炭素数6〜12個の脂環族グリコールであり、具体的には、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、

1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、P-キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、等である。またポリエーテルとして、ポリエチレングルコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。また、P-オキシエトキシ安息香酸の様なオキシカルボン酸成分を共重合させてもよい。

[0056] ポリエステル樹脂としてはポリエステル系グラフト共重合体も使用することができる。本発明において「グラフト化」とは、幹ポリマー主鎖に、主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーを導入することにある。

(ポリエステル系グラフト共重合体)

グラフト重合は、一般には、疎水性共重合性ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤を使用して少なくとも1種の重合性不飽和単量体を反応せしめることにより実施される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合性ポリエステルと重合性不飽和単量体とのグラフト共重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合性ポリエステル樹脂及び疎水性共重合性ポリエステルにグラフト化しなかった上記不飽和単量体の重合体をも含有している。本発明におけるポリエステル系グラフト共重合体とは、上記したポリエステル系グラフト共重合体ばかりではなく、これに未反応の疎水性共重合性ポリエステル、グラフト化しなかった不飽和単量体の重合体等も含む反応混合物もいう。

[0057] 本発明において、疎水性共重合性ポリエステル樹脂に少なくとも1種の重合性不飽和単量体をグラフト重合させて得られるポリエステル系グラフト共重合体の酸価は、600eq/10⁶g以上であることが好ましい。より好ましくは、1200eq/10⁶g以上である。グラフト共重合体の酸価が600eq/10⁶g未満である場合は、本発明の目的であるグラフト共重合体含有層に被覆される層との接着性が十分とはいえなくなる。

[0058] また、本発明の目的に適合する望ましいグラフト共重合体を得るための、疎水性共重合性ポリエステル樹脂と重合性不飽和単量体との重量比率は、ポリエステル/重合性不飽和単量体=40/60〜95/5の範囲が望ましく、さらに望ましくは55/45〜93/7、最も望ましくは60/40〜90/10の範囲である。疎水性共重合性ポリエステル樹脂の重量比率が40重量%未満であると、ポリエステル樹脂の優れた接着性

を発揮することができなくなる。一方、疎水性共重合性ポリエステル樹脂の重量比率が95重量%より大きいときは、ポリエステル樹脂の欠点であるブロッキングが起こりやすくなる。

- [0059] 本発明で用いるポリエステル系グラフト共重合体は、有機溶媒の溶液又は分散液、あるいは水系溶媒の溶液又は分散液の形態になる。特に水系溶媒の分散液、つまり水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。このような水分散樹脂は、通常、有機溶媒中で、前記疎水性共重合性ポリエステル樹脂に、少なくとも1種の親水性の重合性不飽和単量体をグラフト重合し、次いで、水添加、有機溶媒留去により得ることができる。
- [0060] 上記ポリエステル系グラフト共重合体は、レーザー光散乱法により測定される平均粒子径が500nm以下、特に10〜500nmの、半透明ないし乳白色の外観を呈するのが好ましい。重合方法の調整により多様な粒子径のグラフト共重合体を得られる。分散安定性の点からは、平均粒子径400nm以下が好ましく、より好ましくは300nm以下である。500nmを越えるとこの被覆膜表面の光沢の低下がみられ、透明性が低下する。一方10nm未満では、本発明の目的である耐水性が低下するため好ましくない。
- [0061] また、疎水性共重合性ポリエステル樹脂にグラフトさせる重合性不飽和単量体とは、親水性のラジカル重合性単量体をいい、親水基を有するか、後親水基に変化できる基を持つラジカル重合可能な単量体である。親水基として、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩基等を挙げることができる。一方、親水基に変化できる基として、酸無水物基、グリシジル基、クロール基等を挙げることができる。これらの基の中でも水分散性、グラフト共重合体の酸価を上げる点から、カルボキシル基が好ましい。したがって、カルボキシル基を有するか、カルボキシル基になり得る基を有する重合性不飽和単量体が好ましい。
- [0062] ポリエステル系グラフト共重合体のガラス転移温度は、30℃以下、好ましくは10℃以下である。ガラス転移温度が30℃以下のポリエステル系グラフト共重合体をグラフト共重合体含有層に用いることにより、接着性に優れたポリエステルフィルムが得られる。グラフト共重合体の物性が上記範囲をはずれると、グラフト共重合体を含むグラフ

ト共重合体含有層の効果が発揮されにくくなる。

[0063] (疎水性共重合性ポリエステル樹脂)

本発明において、疎水性共重合性ポリエステル樹脂とは、本来それ自身で水に分散又は溶解しない本質的に水不溶性である必要がある。水に分散する又は溶解するポリエステル樹脂を、グラフト重合に使用すると、本発明の目的である接着性、耐水性が悪くなる。この疎水性共重合性ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分の組成は、芳香族ジカルボン酸60～99.5モル%、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸0～40モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸0.5～10モル%であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸が60モル%未満である場合や脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸が40モル%を越えた場合は、接着強度が低下する。

[0064] また、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸が0.5モル%未満の場合、疎水性共重合性ポリエステル樹脂に対する重合性不飽和単量体の効率的なグラフト化が行われにくくなり、逆に10モル%を越える場合は、グラフト化反応の後期に余りにも粘度が上昇し、反応の均一な進行を妨げるので好ましくない。より好ましくは、芳香族ジカルボン酸は70～98モル%、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸0～30モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸2～7モル%である。

[0065] 本発明において使用できる易接着性塗布層を形成するバインダーCとしてのウレタン樹脂Uは、末端イソシアネート基を親水性基でブロックした熱反応型の水溶性ウレタンである。イソシアネート基のブロック剤としては、重亜硫酸塩類、およびスルホン基を含有したフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、および活性メチレン化合物類等、多数の化合物が適用でき、ブロック化されたイソシアネート基は、ウレタンプレポリマーを親水化あるいは水溶化し、またブロック剤は、フィルム製造時の乾燥あるいは熱セット等によつてはずれ得る。このブロック型イソシアネート基を含有する樹脂Uに熱エネルギーが与えられると、ブロック剤がイソシアネート基からはずれるため、樹脂Uは自己架橋する。塗布液調整時の樹脂Uは、親水性であるため耐水性が悪いが、塗布、乾燥、および熱セットして熱反応が完了すると、ウレタン樹脂Uの親

水基がはずれるため、耐水性が良好な塗膜が得られる。上記ブロック剤のうち、熱処理温度及び熱処理時間が適当で、工業的に広く用いられるものとしては、重亜硫酸塩類が好ましい。上記樹脂Uにおいて使用される、ウレタンプレポリマーの化学組成としては、(1)分子内に2個以上の活性水素原子を有する分子量が200〜20,000の化合物、(2)分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、および、場合によっては(3)分子内に少なくとも2個の活性水素原子を有する鎖伸長剤を反応せしめて得られる、末端イソシアネート基を有する化合物である。上記(1)の化合物として一般に知られているのは、末端又は分子中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、あるいは、メルカプト基を含むものであり、特に好ましい化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類、あるいはスチレンオキシド及びエピクロルヒドリン等を重合した化合物、およびそれらのランダム共重合、ブロック共重合、あるいは多価アルコールへの付加重合を行って得られた化合物等がある。ポリエステルポリオール及びポリエーテルエステルポリオールとしては、主として直鎖状、あるいは、分岐状の化合物が挙げられる。コハク酸、アジピン酸、フタル酸、あるいはそれらの酸無水物等と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール及びトリメチロールプロパン等の飽和及び不飽和のアルコール類、比較的低分子量のポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテルグリコール類、およびそれらの混合物との間の縮合により得ることができる。さらに、ポリエステルポリオールとしては、ラクトン及びヒドロキシ酸から得られるポリエステル類、またポリエーテルエステルポリオールとしては、予め製造されたポリエステル類にエチレンオキシド、または、プロピレンオキシド等を付加せしめたポリエーテルエステル類も使用することができる。上記(2)の有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートの異性体類、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、および4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシ

アネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、あるいはこれら化合物を単一あるいは複数でトリメチロールプロパンなどと予め付加させたポリイソシアネート類が挙げられる。上記(3)の少なくとも2個の活性水素を有する鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、および1, 6-ヘキサジオールなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびピペラジン等のジアミン類、モノエタノールアミン、およびジエタノールアミン等のアミノアルコール類、チオジエチレングリコール等のチオジグリコール類、および水が挙げられる。

また、ポリアクリル樹脂はアクリル酸もしくはその誘導体及び必要に応じてビニル基を有するアクリル酸(誘導体)以外の単量体を重合させて得られる。使用される単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸(以下、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸とする)(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシルエステル)、メチルメタアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、スチレン、グリシジルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどが例示される。

[0066] 本発明においては、易接着性塗布層に硬化剤Dを含有することが好ましい。硬化剤Dとしては、アルキル化フェノール類、クレゾール類等のホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等とホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1-6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物等のアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物等を用い得る。フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル又はブチル)フェノール、p-tert-アミルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-, m-, p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フ

エニル α -クレゾール、 p -フェニルフェノール、キシレノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

[0067] アミノ樹脂としては、例えば、メキシ化メチロール尿素、メキシ化メチロールN, N-エチレン尿素、メキシ化メチロールジシアンジアミド、メキシ化メチロールメラミン、メキシ化メチロールベンゾグアナミン、プトキシ化メチロールメラミン、プトキシ化メチロールベンゾグアナミン等が挙げられるが好ましくはメキシ化メチロールメラミン、プトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミン等を挙げることができる。

[0068] 多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、 p -オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル及びポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジロキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

[0069] 多官能性イソシアネート化合物としては、低分子又は高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシ

アネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類等の高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

[0070] ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノール等のチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類；*t*-ブタノール、*t*-ペンタノール等の第3級アルコール類； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタム等のラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステル等の活性メチレン化合物；メルカプタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダ等を挙げることができる。

[0071] これらの架橋剤Dは、それぞれ単独又は2種以上混合して用い得る。架橋剤Dの配合量としては、バインダーC100重量部に対して、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～120重量部である。10重量部未満では、十分な架橋効果が発現しないためボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性が不良となる。150重量部を越えると、コート後の延伸が難しくなり易接着性塗布層を有するフィルムが得られにくくなる。

[0072] 本発明において易接着性塗布層中に粒子、帯電防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤などを含有することはできる。

[0073] 本発明において、硬化剤D又は自己架橋型の樹脂により、易接着性塗布層の耐水性やボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性が不良となることを防ぐには、架橋させるために十分な温度をかける必要がある。しかし

、二軸延伸終了後のフィルムにコートする場合は、ポリエステルフィルムを形成する基材フィルムの安定性の点から架橋に十分な温度を与えることが難しくなる。よってフィルムの熱固定と同時に架橋を進めることができる製膜工程内でのコートが好ましく、一軸延伸後シートにコートする方法がより好ましい。

[0074] 本発明において好ましいバインダーC、架橋剤Dの組合せは、ポリエステル樹脂共重合体とメラミン系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂とメラミン系樹脂、ポリエステル樹脂共重合体とイソシアネート樹脂を少なくとも易接着性塗布層中に含有することである。また、自己架橋するポリエステル系グラフト共重合体は架橋剤なしで使用でき、生産性、耐ブロッキング性、滑り性の点で好ましい。

[0075] 本発明においては、ヘイズ、製膜安定性及び易接着性塗布層の耐水性やボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性を両立させるため、好ましくは、一軸延伸シートに塗布したコート液は乾燥させてから、テンターへ導くことが好ましい。ポリブチレンテレフタレート系樹脂及びポリトリエチレンテレフタレート系樹脂はポリエチレンテレフタレート系樹脂に比べ結晶化速度が速いため、一軸延伸シートに塗布したコート液は乾燥させずにテンターに導くと、横延伸温度及びその前の予熱温度を高く設定する必要がある。その結果、フィルムが結晶化による白化（ヘイズが高くなる）や破断が生じやすくなる。そのため、コート後に40～100℃で易接着性塗布層を乾燥させることが好ましい。100℃を越えると、一軸延伸シートの結晶化が著しくなり、白化や破断の原因となりやすい。40℃未満では、乾燥が不十分となりやすい。

[0076] また、生産性及び易接着性塗布層の安定性を考慮しながら熱風速度を制御することが好ましい。これは機台や製膜速度に依存するが、15～25m/秒の熱風を当てることが好ましいようである。

[0077] 本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、還元粘度が好ましくは0.70～1.50、より好ましくは0.80～1.10である。0.70未満では、柔軟性が乏しいため実用使用による金属又は無機酸化物の蒸着層が破壊しやすくなりガスバリアの安定性に欠ける。1.50を越えると、フィルムの延伸工程での破断が多発することが多く好ましくない。

- [0078] 本発明においてコート層中に微粒子、帯電防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤などを含有することができる。微粒子としては、例えば、粒径が0.01〜10 μm 程度の炭酸カルシウム、沈降性炭酸バリウム、シリカ、タルクなどの無機粒子やポリスチレン系、ポリエステル系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、アクリル系などの有機粒子を挙げることができる。
- [0079] 本発明においてポリエステルフィルムの少なくとも一方の面にコート層を形成する場合には、製膜安定性及び透明性を低下させず、コート層に耐水性を保持させ、ボイル処理時に蒸着膜のはく離や破壊が起こることを防止し、かつ、ボイル処理後のガスバリア性の低下防止を両立させるため、好ましくは、1軸延伸シートにコート液を塗布し、テンターへ導いて直角方向に延伸することも好ましい方法である。このとき、1軸延伸シートにコート液を塗布し、乾燥させてからテンターへ導くことが好ましい。ポリブチレンテレフタレート系樹脂及びポリトリメチレンテレフタレート系樹脂はポリエチレンテレフタレート系樹脂に比べ結晶化速度が速いため、1軸延伸シートに塗布したコート液を乾燥させずにテンターに導くと、横延伸温度及びその前の予熱温度を高く設定する必要がある。その結果、フィルムが結晶化することによる白化（ヘイズが高くなる）や破断が生じやすくなる。そのため、コート後に40℃以上70℃以下でコート層を乾燥させることが好ましい。70℃を越えると、1軸延伸シートの結晶化が始まり、白化や破断の原因となりやすい。40℃未満では、乾燥が不十分となりやすい。
- [0080] 本発明においてコート層を形成する方法は、通常のコーティング方法を用いることができ、例えばグラビアコート、マイクログラビアコート、バーコート、リバースロールコート、リバーススキスロールコート、コンマコート、ダムコート、カーテンコート、ディップコート、ブレードコートなどの方式が採用できる。
- [0081] また、本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一方の面にコロナ放電処理等の表面活性化処理層を形成させることができる。かかる表面改質は、フィルム表面の極性基の改質であることから、フィルム表面の濡れ性が改善され、表面活性化処理層表面の濡れ張力を35dyne/cm以上とすることにより、印刷時のインキ抜けを少なくすることができる。
- [0082] 本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に金属蒸着層を形成させること

ができる。金属蒸着層を形成するのに好適な金属としては、アルミニウム、パラジウム、亜鉛、ニッケル、金、銀、銅、インジウム、錫、クロム、チタンなどが挙げられる。代表的にはアルミニウムが用いられる。

[0083] 本発明のポリエステルフィルムは少なくとも一方の面に無機酸化物蒸着層を形成させることができる。本発明において無機酸化物蒸着層を形成するのに好適な無機酸化物としては、透明性とガス遮断性を示す無機酸化物の蒸着層が形成できればよく金属の酸化物、非金属の酸化物が広く用いられ、特に酸化珪素及び／又は酸化アルミニウムを主成分とした蒸着層が好適である。

[0084] 金属又は無機酸化物の蒸着層の膜厚は限定するものでなく任意であるが、通常10〜5000 Å、より好ましくは50〜2000 Åの範囲である。

金属又は無機酸化物の蒸着層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレート法等の物理蒸着法、あるいはCVD等の化学蒸着法等を適宜用いることができ、このとき採用される加熱法としては、抵抗加熱、誘導加熱、電子線加熱等が適用採用できる。反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いる反応性蒸着法を採用してもよく、また、基板にバイアスを印可したり、基板の加熱、冷却等製膜条件の変更も可能である。このような蒸着材料や、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却条件は、スパッタリング法やCVD法を採

用する際に於いても同様に変更可能である。金属又は無機酸化物の蒸着前あるいは蒸着中に、被蒸着基材表面に、コロナ放電処理、火炎処理、低温プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理等を施して金属又は無機酸化物の密着強度を一層高めることも有効である。

[0085] また、本発明のポリエステルフィルムはその少なくとも一方の面に印刷インキ層を形成することができる。印刷インキ層を形成するのに用いる印刷インキは、通常使用されるインキ、例えば顔料又は染料からなる着色体、バインダー、揮発性有機溶剤を構成成分とするインキを使用する。印刷インキ層で光線、特に紫外線を遮断しようとするときは、紫外線遮断性を有するインキ層を形成する。印刷インキ層を形成する方法は、フィルム厚み、サイズ、連続か又は枚葉かなどにより、グラビア印刷、オフセット印刷

、スクリーン印刷その他の印刷方法の中から任意の方法が採用できるが、最も一般的には連続フィルムに対しグラビア印刷法又はオフセット印刷法により印刷インキ層を形成する。

- [0086] 通常、ポリエステルフィルム上に印刷インキ層を形成した後、印刷インキ層のポリエステルフィルムに接する面の反対側の面に熱接着性樹脂層をラミネート又は塗布する。したがって、印刷後、連続的に熱接着性樹脂層を積層する方法が最も効率的であり、コスト的にも有利である。
- [0087] 本発明のポリエステルフィルムは、従来、ナイロンフィルムが使用されている用途、具体的には耐ピンホール性や耐破袋性が要求される食品用包装材として、特に、耐熱性や吸湿寸法安定性にポリエステルが優れている点を活用してボイル処理やレトルト処理加工を施す水産加工品、漬物、惣菜、蓄肉加工品等の食品包装材として有効に活用することができる。さらに輸液パック、半導体、ペットフード、農薬、肥料、精密機器など、医療、電子、農業、機械などの産業材料包装にも有効に活用することができる。また、耐熱性や耐衝撃性、結晶化特性を活かし、真空成形や圧空成形を利用する成形容器などの包装材やカード、電子機器ケースの材料としても有効に活用することができる。

実施例

- [0088] 以下、実施例により具体的に説明する。なお、本発明における各特性値は、次のようにして測定した。
- [0089] 1. 還元粘度
還元粘度 (η_{sp}/c)
ポリマー0.125gをフェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)25mLに溶解し、ウベローデ粘度管を用いて25℃で測定した。単位はdL/gである。樹脂はチップの形状で、フィルムは細断して測定に供する。
- [0090] 2. 初期弾性率
JIS-K7127-1989に従い、オートグラフ(島津製作所社製:AG-5000A)を用いて行った。
- [0091] 3. 熱収縮率

サンプルを10mm×150mmにカットし、100mm間隔で標線を入れたものを10本作成する。その後、無荷重下で150℃のギアオープン中に30分間放置し、取り出した後に室温で標線の間隔を測定して、下式に従い求め、10本の平均値を各サンプルの熱収縮率(%)とした。

[0092] 熱収縮率 = $((A-B)/A) \times 100$

A:加熱前の標線の間隔距離

B:加熱後の標線の間隔距離

[0093] 4. 熱収縮率差

フィルムの縦方向の熱収縮率と横方向の熱収縮率の値の差の絶対値(%)を熱収縮率差とした。

[0094] 熱収縮率差 = $|C-D|$

C:縦方向の熱収縮率

D:横方向の熱収縮率

[0095] 5. ヘイズ

JIS-K-7105-1981に基づき、濁度計(日本電色工業社製:NDH2000)を使用して測定し、表されるヘイズ(HZ)の値を使用した。

[0096] 6. 衝撃強度

フィルムインパクトテスター(東洋精機製作所社製:製造番号T-84-3)を使用し、測定フィルムをクランプで押さえ付け、1/2インチ径半球衝撃ヘッドで突き刺し、サンプルの衝撃強度を測定した。サンプルは10枚用意し、インパクトする面を変え5枚ずつ測定した。サンプルは100mm×100mm以上に切り、サンプルを固定するリングは内径30mmであった。求めたサンプルの衝撃強度の平均値を求め、その値を厚さ1mmあたりに換算してフィルムの衝撃強度(J/mm)として求めた。

[0097] 7. ガスバリア性

蒸着源として、3〜5mm程度の大きさの粒子状の Al_2O_3 (純度99.5%)と SiO_2 (純度99.9%)を用い、実施例、比較例において得られたポリエステルフィルムの一方の面に固形分0.3g/m²の接着改質層(ポリエステル樹脂水分散体(東洋紡績社製:MD1200:固形分30重量%)100重量部、メチル化メラミン(住友化学社製:M-3

0W) 40重量部、水410重量部、イソプロピルアルコール50重量部の混合液をワイヤーバーでコートし、160℃1分乾燥して形成した層)を形成し、次いで真空蒸着装置へ送り、チャンバー内を 1.5×10^{-5} Torrの圧力に保持し、 SiO_2 70重量%と Al_2O_3 30重量%の混合無機酸化物を15kwの電子線加熱によって蒸発させ、厚さ220 Åの無色透明な無機蒸着層を接着改質層上に形成した。

その後、酸素透過度を酸素透過度測定装置 (ModernContorols社製: OX-TRAN・10/50A) を使用し、湿度50%、温度25℃で測定した。単位は $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot 24\text{hours})$ 。水蒸気透過度を水蒸気透過度測定装置 (ModernContorols社製: PERMATRAN) を使用し、湿度0%、温度25℃で測定した。単位は $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hours})$ 。食品包装の点から、酸素は $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot 24\text{hours})$ 以下、水蒸気は $5.0\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hours})$ 以下を合格とした。

[0098] 8. ボイル処理後のガスバリア性

上記(7.)の方法で蒸着層を設けたサンプルを $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ で10枚用意し、3リットルの容器中で95℃の熱水中に攪拌しながら、30分間浸漬した後に23℃65RH%に24hr放置した後に、6項と同様に酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。食品包装の点から、酸素は $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot 24\text{hours})$ 以下、水蒸気は $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hours})$ 以下を合格とした。

[0099] 9. レトルト処理後のガスバリア性

上記(7.)の方法で蒸着層を設けたサンプルを125℃、30分間オートクレーブ中で処理した後に23℃65RH%に24hr放置した後に、上記と同様に酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。食品包装の点から、酸素は $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot 24\text{hours})$ 以下、水蒸気は $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hours})$ 以下を合格とした。

[0100] 10. レトルト処理後の白化

8のテスト後、外観が白化せず透明感が良好なら○、外観が白化して透明感が不良なら×とした。

[0101] 11. 印刷物の見え方

モダンマシナリー社製3色グラビア印刷機を用いて、得られた蒸着層又はコート層を有するポリエステルフィルム的一方の面に、大日本インキ化学工業社製グラビアイ

ンキ「ユニビアA」の青、赤、白を3色連続でグラビア印刷し、裏から見たときに鮮明に見えたものを○、見えにくければ×とした。なお印刷は、速度50m/分、乾燥温度90℃で実施した。

[0102] 12. ゲルボテスト評価

ゲルボフレックステスター(テスター産業社製、製造番号27793)において雰囲気温度を23℃となるよう設定し、ねじり角440° がストローク長155mmの条件で1000回のゲルボ繰り返しを行うように設定したフィルムサンプル(チャック間距離178mm、直径89mmφ)について、ねじり処理後のピンホール個数を測定した(濾紙上でインキの透過箇所を個数を数えた)。5枚の試料について測定し、得られたピンホールを平均して平均ピンホール個数をピンホール数(個)とし、耐ピンホール性を比較した。

[0103] 13. 落袋試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績社製:P1153:50μm)をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を10個作成し、125℃30分間レトルト処理し、これを5℃の環境下で1mの高さから繰り返し20回落下させ、破袋又は水漏れを起こすまでの落袋回数の平均値で表した。好ましくは、10回以上、より好ましくは15回以上である。10回未満では、包装物の運搬に実用上支障をきたす。

[0104] 14. ボイル試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績社製P1153:50μm)をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を作成し、95℃の熱水中に30分間浸漬し、破袋や袋表面の外観不良(シワ、白化)の有無を評価した。

[0105] 15. レトルト試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績社製:P1153:50μm)をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を作成し、120℃30分間レトルト処理し、破袋や袋表面の外観不良(シワ、白化)の有無を評価した。

[0106] (実施例1)

樹脂Aとして予め二酸化珪素(F)(富士シリシア社製:サイリシア310)を2000ppm重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂(A1)(還元粘度0.75)、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート系樹脂(B1)(還元粘度1.20)、また有機リン化合物(旭電化工業社製:アデカスタブPEP-45)を1%添加したポリブチレンテレフタレート樹脂(B2)(還元粘度1.10)、ポリエステルCとして予めタルク(D)(電顕法による平均粒径 $3.5\mu\text{m}$)を2%重合時に添加したテレフタル酸/セバシン酸//エチレングリコール/1,4-ブタンジオール(90/10//60/40(モル比)分子量2000)であるポリエステル重合体(C1)をそれぞれ用意した。それらをA1/B1/B2/C1=40/56/2/2(重量部)となるように単軸押出機(スクリー65 ϕ :三菱重工業製UB)に投入した。押出機の温度設定は、押出機の供給部(Ex1)、圧縮部(Ex2)、計量部(Ex3)及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を行うようにし、Ex1は240℃、Ex2からフィルタ部までは260℃、それ以降は255℃に設定して樹脂を供給した。なお、樹脂がT-ダイから押出された直後に実測した樹脂の温度は258℃であった。なおフィルタは200メッシュのものを使用した。T-ダイから押出された樹脂は、静電密着法にて20℃に冷却したロール上で急冷し、厚さ約200 μm の未延伸シートを得た。そのシートを、ロール延伸機に供給し、63℃で3.3倍に縦方向に延伸した。引き続いてテンター内において90℃で3.5倍に横延伸し、そのままテンター内で横方向に3%緩和しながら210℃で熱固定を行った。さらに周速差のあるロールにフィルムを導き、縦方向に3%緩和させながら220℃で熱固定し、厚さ21 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。

[0107] また、得られたポリエステルフィルムの一方の面に前記「7. ガスバリア性」に記載の方法で接着改質層を形成し、その表面に SiO_2 と Al_2O_3 の混合無機酸化物からなる厚さ220Åの無色透明な蒸着層をもつポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表2に示す。

[0108] (比較例1)

横方向に熱固定を行ったのちの周速差のあるロールでの縦方向の緩和率を0.02%とした以外は実施例1と同様の方法において、ポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を

表1及び表2に示す。

[0109] (実施例2)

横方向に熱固定を行ったのちの周速差のあるロールでの縦方向の緩和率を2%とした以外は実施例1と同様の方法において、ポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0110] (実施例3)

横方向に熱固定を行ったのちの周速差のあるロールでの縦方向の緩和率を4%とした以外は実施例1と同様の方法において、ポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0111] (比較例2)

横方向に熱固定を行ったのちの周速差のあるロールでの縦方向の緩和率を10%とした以外は実施例1と同様の方法において、ポリエステルフィルムを得ようとした。しかし、製膜時にフィルムにしわが発生し、特性値を測定できなかった。

[0112] (実施例4)

各樹脂の混合比率を $A1/B1/B2/C1=75/21/2/2$ (重量部)とした以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0113] (実施例5)

各樹脂の混合比率を $A1/B1/B2/C1=25/71/2/2$ (重量部)とした以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0114] (実施例6)

ポリブチレンテレフタレートに代わりに、還元粘度0.83のポリトリメチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成

したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0115] (比較例3)

実施例1において、縦延伸倍率を2.5倍、横延伸倍率を2.5倍とした以外は、同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0116] (比較例4)

実施例1において、押出機の温度Ex1、Ex2、Ex3及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を全て290℃とした以外は同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1及び表2に示す。

[0117] [表1]

	還元粘度 (dL/g)	初期弾性率 (Gpa) (縦/横)	熱収縮率 (%) (縦/横)	熱収縮率差 (%) 縦-横	衝撃強度 (J/mm)	ヘイズ(%)	印刷後の 見え方
実施例1	0.85	2.7/2.8	0.5/0.3	0.2	65	3.8	○
実施例2	0.84	2.8/2.9	0.8/0.4	0.4	66	3.2	○
実施例3	0.84	2.8/2.9	0.4/0.2	0.2	65	3.2	○
実施例4	0.89	3.8/4.2	0.9/0.3	0.6	63	3.9	○
実施例5	0.97	3.0/3.1	0.5/0.4	0.1	72	3.8	○
実施例6	0.85	3.1/3.2	0.7/0.5	0.2	60	3.2	○
比較例1	0.84	2.7/3.1	2.5/0.5	2.0	62	3.5	○
比較例2	0.84	製膜時にフィルムにしわが発生し、測定できなかった。					
比較例3	0.84	1.5/1.5	1.3/1.1	0.2	45	3.5	× 印刷ず れ発生
比較例4	0.71	2.3/2.2	0.8/0.4	0.4	35	3.2	○

[0118] [表2]

	蒸着後の 熱収縮率 (%) (縦/横)	レトルト処理 後のヘイズ (%)	白化	落袋試験 (回)	ポリエステルフィルムの (レトルト処理前の) ガスバリア性		レトルト処理後の ガスバリア性	
					酸素透過度	水蒸気透過度	酸素透過度	水蒸気透過度
実施例1	0.3/0.1	4.1	○	17	15	1.5	17	3.3
実施例2	0.3/0.1	3.3	○	17	15	1.5	17	1.4
実施例3	0.3/0.1	3.4	○	17	16	1.5	18	2.1
実施例4	0.3/0.1	3.9	○	14	17	1.5	17	2.1
実施例5	0.3/0.1	3.9	○	17	12	1.5	18	2.2
実施例6	0.3/0.1	3.3	○	17	17	1.5	19	1.9
比較例1	1.4/0.2	3.6	○	15	21	2.6	178	20以上
比較例2	製膜時にフィルムにしわが発生し、測定できなかった。							
比較例3	0.2/0.2	3.6	○	16	21	2.6	25	5.6
比較例4	0.3/0.1	3.3	×	3	15	1.5	178	20以上

[0119] (実施例7)

(コート液の調整)

ポリエステル樹脂水分散体(東洋紡績社製:MD1200、固形分30重量%)100重量部、メチル化メラミン(住友化学社製:M-30W)40重量部、コロイダルシリカ粒子(日産化学工業社製:スノーテックスOL、平均粒径40nm)の20重量%水分散液20重量部、水410重量部、イソプロピルアルコール50重量部を混合し、固形分濃度10%の塗布液を調製した。

[0120] (フィルムの作成)

樹脂Aとして予め二酸化珪素(F)(富士シリシア社製:サイリシア310)を2000ppm重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂(A1)(還元粘度0.75)、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート樹脂(B1)(還元粘度1.20)、また有機リン化合物(旭電化工業社製:アデカスタブPEP-45)を1%添加したポリブチレンテレフタレート樹脂(B2)(還元粘度1.10)、ポリエステルCとして予めタルク(D)(電頭法による平均粒径 $3.5\mu\text{m}$)を2%重合時に添加したポリブチレンテレフタレート(C1)、(共重合モノマー:テレフタル酸/セバシン酸//エチレングリコール/1,4-ブタンジオール)(90/10//60/40(モル比)分子量2000)をそれぞれ用意した。それらをA1/B1/B2/C1=40/56/2/2(重量部)となるように単軸押出機(スクリー65φ:三菱重工業製UB)に投入した。押出機の温度設定は、押出機の供給部(Ex1)、圧縮部(Ex2)、計量部(Ex3)及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を行うようにし、Ex1は240℃、Ex2からフィルタ部までは260℃、そ

れ以降は255℃に設定して樹脂を供給した。なお、樹脂がT-ダイから押出された直後に実測した樹脂の温度は258℃であった。なおフィルタは200メッシュのものを使用した。T-ダイから押出された樹脂は、静電密着法にて20℃に冷却したロール上で急冷し、厚さ約200 μ mの未延伸シートを得た。そのシートを、ロール延伸機に供給し、63℃で3.3倍に縦方向に延伸した。その後にワイヤーバーでコート液を塗布し、70℃の熱風を20m/秒で30秒間コート面に当てることにより乾燥し、引き続いてテンター内において88℃で3.6倍に横延伸し、そのままテンター内にて200℃で約10秒、220℃で約10秒、4%横方向に緩和しながら、約16 μ mのポリエステルフィルムを得た。

[0121] また、得られたポリエステルフィルムの易接着性塗布層(コート層)の表面に SiO_2 と Al_2O_3 の混合無機酸化物からなる厚さ220Åの無色透明な蒸着層を持つポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0122] (実施例8)

各樹脂の混合比率をA1/B1/B2/C1=75/21/2/2(重量部)とした以外は、実施例7と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0123] (実施例9)

各樹脂の混合比率をA1/B1/B2/C1=25/71/2/2(重量部)とした以外は、実施例7と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0124] (実施例10)

コート液の乾燥を、90℃の熱風を15m/秒で30秒間コート面に当てることにより行った以外は、実施例7と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0125] (比較例5)

コート液の乾燥を、110℃の熱風を15m/秒で20秒間コート面に当てることにより

行った以外は、実施例7と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0126] (比較例6)

コート液の乾燥を、70℃の熱風を35m/秒で30秒間コート面に当てることにより行った以外は、実施例7と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0127] (実施例11)

コート液を以下のようにした以外は、実施例9と同様の方法において、ポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。

[0128] (共重合ポリエステルの調製)

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレープに、ジメチルテレフタレート345部、1, 4-ブタンジオール211部、エチレングリコール270部、およびテトラ-n-ブチルチタネート0. 5部を仕込み、160℃から220℃まで、4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、フマル酸14部及びセバシン酸160部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、0. 22mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステルを得た。得られたポリエステルは、重量平均分子量20000、淡黄色透明であった。

[0129] (自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体)

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に、上記共重合ポリエステル樹脂75部、メチルエチルケトン56部及びイソプロピルアルコール19部を入れ、65℃で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、無水マレイン酸15部をポリエステル溶液に添加した。次いで、スチレン10部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1. 5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0. 1mL/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール5部を添加した。次いで、水300部とトリエチルアミン15

部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、反応器内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、水分散グラフト重合樹脂を得た。該水分散グラフト樹脂は淡黄色透明で、ガラス転移温度-10℃であった。

[0130] (コート液の調整)

該水分散グラフト樹脂とポリエステル系樹脂として、テレフタル酸／イソフタル酸／5-スルホイソフタル酸／エチレングリコール／1, 4-ブタンジオールを25／20／5／25／25(重量比)で共重合させた水系ポリエステル樹脂とを重量比で90:10、固形分濃度10%になるように水:イソプロピルアルコール=9:1(重量比)で希釈したものをコート液とした。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0131] (実施例12)

ポリブチレンテレフタレート樹脂の代わりに、還元粘度0.83のポリトリメチレンテレフタレート樹脂とした以外は、実施例9と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0132] (比較例7)

コート液を塗布しなかった以外は、実施例9と同様の方法において、ポリエステルフィルムを形成する基材フィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0133] (比較例8)

実施例7において、縦延伸倍率を2.5倍、横延伸倍率を2.5倍とした以外は、同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0134] (比較例9)

実施例7において、押出機の温度Ex1、Ex2、Ex3及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を全て290℃とした以外は同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。

得られたフィルムの特性を評価してその結果を表3に示す。

[0135] [表3]

	還元粘度 (dL/g)	初期弾性率 (Gpa) (縦/横)	熱収縮率 (%) (縦/横)	ヘイズ (%)	印刷後 の 見え方	蒸着後のガスバリア性		蒸着、ボイル後の ガスバリア性		衝撃強度 (J/mm)	落袋試験 (回)
						酸素 透過度	水蒸気 透過度	酸素 透過度	水蒸気 透過度		
実施例7	0.85	2.7/2.8	2.5/1.1	3.8	○	12	2.5	24	3.3	71	17
実施例8	0.89	3.8/4.1	2.0/0.8	2.8	○	10	1.0	12	1.4	70	18
実施例9	0.97	3.1/3.2	1.9/0.7	2.0	○	14	1.8	16	2.1	72	18
実施例10	0.94	3.2/3.2	1.8/0.6	2.9	○	15	1.7	20	2.0	74	18
実施例11	0.95	3.0/3.2	1.9/0.8	2.9	○	12	1.2	15	1.9	73	18
実施例12	0.85	3.3/3.5	2.1/0.8	1.8	○	16	2.2	20	2.8	68	16
比較例5	0.93	3.1/3.2	2.1/0.9	9.4	×	82	33.5	241	20以上	73	17
比較例6	0.93	3.1/3.1	2.2/0.9	7.2	×	65	21.3	195	20以上	71	17
比較例7	0.94	3.1/3.2	1.8/0.6	1.2	○	35	4.2	380	20以上	71	16
比較例8	0.85	1.6/1.6	1.4/0.8	1.8	×	16	2.2	20	2.8	88	17
比較例9	0.71	2.7/2.7	1.8/0.6	1.2	○	35	4.2	380	20以上	28	3

[0136] (実施例13)

樹脂Aとして予め二酸化珪素(F)(富士シリシア社製サイリシア310)を2000ppm重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂A1(還元粘度0.75)、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート樹脂B1(還元粘度1.20)、を樹脂A1/樹脂B1=60/40(重量部)となるように単軸押出機(65φ)に投入した。押出機の温度設定は、押出機の供給部(Ex1)、圧縮部(Ex2)、計量部(Ex3)及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定をEx1は240℃、Ex2からフィルタ部までは260℃、それ以降は255℃に設定して樹脂を供給した。なお、樹脂のT-ダイから出た直後に実測した樹脂の温度は258℃であった。なお、フィルタは200メッシュのものを使用した。T-ダイから出た樹脂は、静電密着にて20℃に冷却したロール上で急冷し、厚さ約200μmの未延伸フィルムを得た。そのフィルムを、ロール延伸機に供給し、80℃で3.3倍に縦方向に延伸した。引き続いてテンター内において95℃で3.6倍に横延伸し、そのままテンター内にて200℃で約10秒、210℃で約10秒、6%横方向に緩和しながら熱固定処理し、約16μmのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0137] (実施例14)

原料を樹脂A1/樹脂B1=85/15(重量部)とし、押出工程の温度条件をEx1は250℃、Ex2からフィルタ部までを270℃、それ以降は255℃の設定とし、縦方向の

延伸温度を110℃、横方向の延伸温度を120℃とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0138] (実施例15)

原料を樹脂A1／樹脂B1＝40／60(重量部)とし、縦方向の延伸温度を65℃、横方向の延伸温度を85℃とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0139] (実施例16)

原料を樹脂A1／樹脂B1＝15／85(重量部)とし、縦方向の延伸温度を55℃、横方向の延伸温度を75℃とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0140] (比較例10)

樹脂Aとして予め二酸化珪素(F)(富士シリシア社製サイリシア310)を2000ppm重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂A2(還元粘度0.65)、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート樹脂B2(還元粘度0.75)として、樹脂A2／樹脂B2＝60／40(重量部)とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0141] (比較例11)

原料を樹脂A1／樹脂B1＝95／5(重量部)とし、押出工程の温度条件をEx1は250℃、Ex2からフィルタ部までを275℃、それ以降は255℃の設定とし、縦方向の延伸温度を110℃、横方向の延伸温度を125℃とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0142] (比較例12)

押出工程の温度条件を、Ex2からフィルタ部までを280℃、それ以降を255℃とし、横延伸後の熱固定処理を190℃で約10秒、195℃で約10秒とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0143] (比較例13)

横延伸後の熱固定処理を225℃で約10秒、235℃で約10秒とした以外は実施例13と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0144] (比較例14)

押出機の条件として、Ex2からフィルタ部までを285℃、それ以降は275℃の設定とし、他の部分は実施例13と全く同様の条件でポリエステルフィルムを作成した。このときT-ダイから出た直後の樹脂は278℃であった。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表4に示す。

[0145] [表4]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
原料ポリエステル樹脂	A1	60	85	40	15	-	95	60	60	60
	A2	-	-	-	-	60	-	-	-	-
	A3	40	15	60	85	-	5	40	40	40
	A4	-	-	-	-	40	-	-	-	-
押し出し機圧縮部温度	(℃)	260	270	260	260	260	275	280	260	285
ダイ出口樹脂温度	(℃)	258	260	258	258	258	260	276	258	278
熱固定処理温度	(℃)	200/210	200/210	200/210	200/210	200/210	200/210	190/195	225/235	200/210
還元粘度	(dL/g)	0.84	0.76	0.89	1.05	0.71	0.73	0.74	0.84	0.72
初張弾性率(縦/横)	(Gae)	3.4/3.6	3.8/3.9	3.2/3.1	2.6/2.8	3.3/3.4	4.2/4.5	3.4/3.6	3.5/3.7	3.6/3.7
衝撃強度	(J/mm)	52	47	55	59	33	43	44	35	38
ヘイズ	(%)	3.2	2.7	3.5	3.8	3.4	2.8	3.5	4.5	4.0
熱収縮率(150℃30分 縦/横)	(%)	3.2/2.9	3.3/2.9	3.3/3.0	3.2/3.0	3.2/3.0	3.3/3.0	6.1/6.4	1.3/1.2	3.2/3.0
ゲルボテスト評価	(個)	2	3	1	0	5	8	3	6	5
落下破袋回数	(回)	17	18	17	18	8	9	13	5	6
ボイル評価	(外観)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	カールあり	良好	良好
レトルト評価	(外観)	良好	良好	良好	良好	白化	良好	良好	良好	白化
グラビア印刷評価	(外観)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ビッチズレあり	良好	良好

[0146] 以上、本発明のポリエステルフィルムについて、複数の実施例に基づいて説明したが、

本発明は上記実施例に記載した構成に限定されるものではなく、各実施例に記載した構成を適宜組合せる等、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更することができるものである。

産業上の利用可能性

[0147] 以上、本発明のポリエステルフィルムは、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性

、熱寸法安定性に優れるという特性を有していることから、強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする用途に好適に用いることができるほか、例えば、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋などの用途にも用いることができる。

請求の範囲

- [1] 少なくとも一方向の初期弾性率が2.5〜10GPa、衝撃強度が40〜10000J/mm、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が−0.5〜6%であり、ヘイズが0.001〜7%であることを特徴とするポリエステルフィルム。
- [2] ポリエチレンテレフタレート系樹脂(A)10〜90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂(B)90〜10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [3] ポリエステルフィルムの還元粘度が0.80以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリエステルフィルム。
- [4] 基材フィルムの縦方向と横方向の熱収縮率の差の絶対値が1.1%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [5] 基材フィルムの縦方向及び横方向の150℃での熱収縮率がいずれも0〜4%であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [6] 基材フィルムをゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下あることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [7] 少なくとも一方の面に、コート層、コロナ放電処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも一層の表面処理層を形成したことを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [8] 易接着性塗布層が少なくともバインダー(C)及び硬化剤(D)を含有するコート液から形成されてなることを特徴とする請求項7記載のポリエステルフィルム。
- [9] 易接着性塗布層を形成するためのコート液を塗布した後、少なくとも一軸延伸されてなることを特徴とする請求項7記載のポリエステルフィルム。
- [10] 包装材として用いられることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08J7/00, C08J7/04, B65D65/02//C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08J7/00, C08J7/04, B65D65/02, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-113259 A (Toray Industries, Inc.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; page 4, Par. Nos. [0027] to [0028]; page 6, Par. Nos. [0050] to [0052]; page 8; table 1 (Family: none)	1-7, 10 8, 9
Y	JP 60-141525 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 July, 1985 (26.07.85), Claims; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 9; page 5, lower left column, line 18 to lower right column, line 5; page 6, upper left column, lines 7 to 11 & EP 172269 A2 Page 4, lines 8 to 19; page 24, lines 14 to 20; page 25, lines 19 to 26 & DE 3478610 G & US 4605591 A	8, 9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October, 2004 (13.10.04)

Date of mailing of the international search report

02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-233539 A (Teijin Ltd.), 17 October, 1986 (17.10.86), Claims; page 3, upper left column, line 18 to upper right column, line 9; page 5, lower right column, the last line to page 6, upper left column, line 2 (Family: none)	8, 9
Y	JP 63-037937 A (Teijin Ltd.) 18 February, 1988 (18.02.88), Claims; page 2, upper right column, the last line to lower left column, line 9; page 6, upper right column, lines 7 to 14 (Family: none)	8, 9
Y	JP 09-151265 A (Toray Industries, Inc.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; page 2, Par. No. [0008]; page 3, Par. No. [0018]; page 4, Par. No. [0025] (Family: none)	8, 9
A	JP 2002-178401 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; page 4, Par. Nos. [0022] to [0023] (Family: none)	1-10
P, X	JP 2004-162046 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; pages 8 to 9; Par. Nos. [0045] to [0048]; page 11, Par. No. [0061], page 14; table 1; page 16; table 2 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 C08J7/00 C08J7/04 B65D65/02 // C08L67:02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 C08J7/00 C08J7/04 B65D65/02 C08L67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-113259 A (東レ株式会社) 2003. 04. 18, 特許請求の範囲, 第4頁【0027】-【0028】, 第6頁【0050】-【0052】, 第8頁表1 (ファミリーなし)	1-7, 10 8, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 60-141525 A (東洋紡績株式会社) 1985. 07. 26, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第19行-左下欄第9行, 第5頁左下欄第18行-右下欄第5行, 第6頁左上欄第7-11行&EP 172269 A2, 第4頁第8-19行, 第24頁第14-20行, 第25頁第19-26行&DE 3478610 G &US 4605591 A	8, 9
Y	JP 61-233539 A (帝人株式会社) 1986. 10. 17, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第18行-右上欄第9行, 第5頁右下欄末行-第6頁左上欄第2行 (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 63-037937 A (帝人株式会社) 1988. 02. 18, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄末行-左下欄第9行, 第6頁右上欄第7-14行 (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 09-151265 A (東レ株式会社) 1997. 06. 10, 特許請求の範囲, 第2頁【0008】, 第3頁【0018】, 第4頁【0025】 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2002-178401 A (東洋紡績株式会社) 2002. 06. 26, 特許請求の範囲, 第4頁【0022】-【0023】 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP 2004-162046 A (東洋紡績株式会社) 2004. 06. 10, 特許請求の範囲, 第8-9頁【0045】-【0048】, 第11頁【0061】, 第14頁表1, 第16頁表2 (ファミリーなし)	1-10